

K-2020

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

1c879 U.S. PTO
09/987971
11/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-401155

出 願 人

Applicant(s):

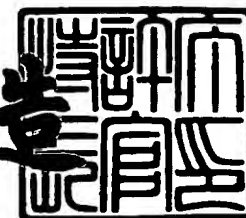
株式会社ブリヂストン

#2
C-7
1/8/02

2001年 6月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3054007

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-9675

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5 - 4 0 9

 【氏名】 西田 三博

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5 - 8 3 3

 【氏名】 大野 信吾

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市上水本町 3 - 1 6 - 1 5 - 1 0 2

 【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市喜平町 3 - 2 - 6 - 1 0 8

 【氏名】 加藤 信子

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100086911

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 004787

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機フィルムの表面に、下層側からハードコート層と、高屈折率層と、低屈折率層とを設けてなる反射防止フィルムにおいて、

該高屈折率層が 2 種以上の金属酸化物微粒子を含有し、該 2 種以上の金属酸化物微粒子のうちの少なくとも 1 種は導電性金属酸化物微粒子であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】 請求項 1 において、該高屈折率層中の金属酸化物微粒子が、 ITO 、 ATO 、 Sb_2O_3 、 SbO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 及び ZnO よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の導電性金属酸化物微粒子と、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 LaO_2 及び HfO_2 よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の高屈折率金属酸化物微粒子であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 3】 請求項 2 において、該高屈折率層中の金属酸化物微粒子が TiO_2 微粒子と ITO 微粒子であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 4】 請求項 3 において、該高屈折率層中の、 TiO_2 微粒子と ITO 微粒子との合計に対する TiO_2 微粒子の割合が 1～60 体積％であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、該高屈折率層は、金属酸化物微粒子よりなる層であるか、或いは、金属酸化物微粒子を含む合成樹脂層であり、金属酸化物微粒子と合成樹脂との合計に対する金属酸化物微粒子の割合が 20～100 体積％であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、表面抵抗値が $5 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項において、該高屈折率層の屈折率が 1.65 以上であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 8】 請求項 7 において、該高屈折率層の屈折率が 1.66～1.85 であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 9】 請求項 7 又は 8 において、該低屈折率層の屈折率が 1.35～1.55であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項において、該高屈折率層はスチレン系、エポキシ系又はアクリル系の合成樹脂を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機フィルムの表面に、下層側からハードコート層と導電性の高屈折率層と低屈折率層とを設けてなる帯電防止機能付き反射防止フィルムに係り、特に、高屈折率層の屈折率が非常に高く、このため低屈折率層の樹脂材料として汎用のアクリル樹脂を用いて高い反射防止性能を得ることができる反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術及び先行技術】

OA機器のPDP（プラズマディスプレイパネル）や液晶板、車輛ないし特殊建築物の窓枠には光の反射を防止して高い光透過性を確保するために反射防止フィルムが適用されている。

【0003】

従来、この種の用途に用いられる反射防止フィルムとして、有機フィルムの表面に高屈折率層と低屈折率層とを設けてなるものが提供されている。この反射防止フィルムでは、高屈折率層と低屈折率層との屈折率差を利用して反射防止機能を得ている。高屈折率層及び低屈折率層としては、スパッタや蒸着による無機薄膜もあるが、無機薄膜は成膜コストが高い。これに対して、合成樹脂系の塗工型の薄膜であれば、低コストに成膜することができる。

【0004】

このような反射防止フィルムにあっては、静電気によるほこりやゴミの付着を防止して、耐汚染性を高めるために帯電防止機能を付与することが行われており、帯電防止機能を付与するために、高屈折率層に導電性の金属酸化物微粒子が適

用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、導電性金属酸化物微粒子は一般に屈折率がさほど高くないために、高屈折率層の屈折率を1.7以上とすることは難しい。反射防止フィルムでは、高屈折率層と低屈折率層との屈折率差を利用して反射防止性能を得ていることから、このように高屈折率層の屈折率が十分に高くない場合には、例えば反射防止フィルムの表面反射率の最小反射率を1%以下にまで下げるためには、低屈折率層の屈折率を十分に下げる必要がある。

【0006】

このため、従来においては、低屈折率層の材料として、屈折率の低い、フッ素系アクリル樹脂やシリコン樹脂が用いられているが、これらは高価であるために、反射防止フィルムのコストアップを招く上に、フッ素系アクリル樹脂では、密着性の低下の問題があり、また、シリコン樹脂では、耐薬品性（耐アルカリ性）が低いという問題もあった。

【0007】

これに対して、低屈折率層材料として、安価で耐薬品性、密着性に優れたアクリル系樹脂を使用することができれば、耐久性に優れた反射防止フィルムを安価に製造することができる。

【0008】

本発明は上記従来の問題点を解決し、有機フィルムの表面に下層側からハードコート層と導電性の高屈折率層と低屈折率層とを設けた帯電防止機能付き反射防止フィルムであって、高屈折率層の屈折率が非常に高く、このため低屈折率層の樹脂材料として汎用のアクリル系樹脂等の安価な樹脂を用いて高い反射防止性能を得ることができる反射防止フィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の反射防止フィルムは、有機フィルムの表面に、下層側からハードコート層と、高屈折率層と、低屈折率層とを設けてなる反射防止フィルムにおいて、

該高屈折率層が2種以上の金属酸化物微粒子を含有し、該2種以上の金属酸化物微粒子のうちの少なくとも1種は導電性金属酸化物微粒子であることを特徴とする。

【0010】

本発明においては、高屈折率層に、導電性金属酸化物微粒子と高屈折率金属酸化物微粒子との少なくとも2種の金属酸化物微粒子を用いることにより、反射防止フィルムの帯電防止機能を損うことなく、高屈折率層の屈折率を高め、低屈折率層材料として使用可能な材料の選択範囲を広げることができる。

【0011】

本発明において、該高屈折率層中の金属酸化物微粒子は、ITO、ATO、Sb₃O₃、SbO₂、In₂O₃、SnO₂及びZnOよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の導電性金属酸化物微粒子と、TiO₂、ZrO₂、CeO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、LaO₂及びHo₂O₃よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の高屈折率金属酸化物微粒子であることが好ましく、特にTiO₂微粒子とITO微粒子であることが好ましい。

【0012】

この場合、高屈折率層中の、TiO₂微粒子とITO微粒子との合計に対するTiO₂微粒子の割合は1～60体積%であることが好ましい。

【0013】

また、高屈折率層は、金属酸化物微粒子よりなる層であるか、或いは、金属酸化物微粒子を含む合成樹脂層であり、金属酸化物微粒子と合成樹脂との合計に対する金属酸化物微粒子の割合が20～100体積%であることが好ましい。

【0014】

このような本発明の反射防止フィルムは、表面抵抗値が $5 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以下であることが好ましい。

【0015】

また、高屈折率層の屈折率は1.65以上、特に1.66～1.85であることが好ましく、低屈折率層の屈折率は1.35～1.55であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

高屈折率層のバインダー樹脂としては、スチレン系、エポキシ系又はアクリル系の合成樹脂を用いるのが好ましい。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の反射防止フィルムの実施の形態を詳細に説明する。

【 0 0 1 8 】

図 1 は本発明の反射防止フィルムの実施の形態を示す模式的な断面図である。

【 0 0 1 9 】

図示の如く、本発明の反射防止フィルムは、有機フィルム 1 上にハードコート層 2 と、高屈折率層 3 と、低屈折率層 4 を積層したものであり、高屈折率層 3 に導電性金属酸化物微粒子を配合することにより反射防止フィルムに帯電防止機能を付与したものである。

【 0 0 2 0 】

本発明において、有機フィルム 1 としては、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタアクリレート (PMMA)、アクリル、ポリカーボネート (PC)、ポリスチレン、セルローストリアセテート (TAC)、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、セロファン等、好ましくは PET、PC、PMMA の透明フィルムが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

有機フィルム 1 の厚さは得られる反射防止フィルムの用途による要求特性 (例えば、強度、薄膜性) 等によって適宜決定されるが、通常の場合、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ の範囲とされる。

【 0 0 2 2 】

ハードコート層 2 としては、合成樹脂系のものが好ましく、特に、紫外線硬化型又は電子線硬化型の合成樹脂、とりわけ多官能アクリル樹脂が好適である。こ

のハードコート層 2 の厚みは 2 ~ 2 0 μ m が好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明では、高屈折率層 3 に導電性金属酸化物微粒子を配合して高屈折率層 3 に帯電防止機能を付与するが、このハードコート層 2 にも、後述の導電性金属酸化物微粒子を配合してハードコート層 3 にも帯電防止機能を付与しても良い。

【 0 0 2 4 】

高屈折率層 3 は、金属酸化物微粒子として、導電性金属酸化物微粒子を含む 2 種以上の金属酸化物微粒子、好ましくは、ITO, ATO , Sb_2O_3 , SbO_2 , In_2O_3 , SnO_2 及び ZnO よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の導電性金属酸化物微粒子と、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 LaO_2 及び Ho_2O_3 よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の高屈折率金属酸化物微粒子、特に好ましくは、 TiO_2 微粒子と ITO 微粒子を含有する。

【 0 0 2 5 】

このように導電性に優れた ITO 微粒子と、高屈折率の TiO_2 微粒子とを併用することにより、優れた帯電防止機能を有し、かつ屈折率の高い高屈折率層 3 を形成することができる。

【 0 0 2 6 】

この場合、 TiO_2 微粒子と ITO 微粒子との割合は、 TiO_2 微粒子が少な過ぎると十分に屈折率を高くすることができず、また ITO 微粒子が少な過ぎると帯電防止機能が不足することから、 TiO_2 微粒子と ITO 微粒子との合計に対する TiO_2 微粒子の割合が 1 ~ 6 0 体積%、特に 2 0 ~ 6 0 体積%とするのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

この高屈折率層 3 も合成樹脂系のものが好ましく、特に紫外線硬化型又は電子線硬化型の合成樹脂、とりわけ、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、スチレン系樹脂、最も好ましくはアクリル系樹脂が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

高屈折率層 3 における、金属酸化物微粒子と合成樹脂との割合は、金属酸化物

微粒子が過度に多く、合成樹脂が不足すると耐薬品性が低下し、逆に少ないと導電性及び屈折率を十分に高めることができないことから、金属酸化物微粒子と合成樹脂との合計に対する金属酸化物微粒子の割合が20～100体積%、特に40～60体積%、とりわけ40～60体積%とするのが好ましい。

【0029】

このような高屈折率層3の厚みは75～90nm程度が好ましい。

【0030】

低屈折率層4もまた合成樹脂系、特に紫外線硬化型又は電子線硬化型の合成樹脂であることが好ましい。

【0031】

本発明の反射防止フィルムでは、高屈折率層3の屈折率が十分に高いために、低屈折率層4の材料として屈折率が十分に低い材料を用いなくても、例えば屈折率 $n = 1.45$ 程度の材料であっても、容易に表面反射率の最小反射率1%以下の反射防止性能の高い反射防止フィルムとすることができる。従って、低屈折率層4の材料としては、安価で耐薬品性、耐候性、耐久性、密着性等に優れることからアクリル系樹脂（屈折率 $n = 1.51$ ）が好ましい。ただし、この低屈折率層4の材料として、フッ素系アクリル樹脂やシリコン樹脂を用いた場合には、表面反射率の最小反射率0.5%以下の著しく反射防止性能に優れた反射防止フィルムとすることができる。

【0032】

この低屈折率層4には、屈折率低下、耐傷性向上、すべり性向上のためにシリカ、フッ素樹脂等の微粒子を10～40重量%程度配合することが好ましい。このような低屈折率層の厚みは85～110nmであることが好ましい。

【0033】

本発明においては、上記構成により、高屈折率層3の屈折率を1.65以上、特に1.66～1.85とすることが好ましく、この場合において、低屈折率層4の屈折率を1.35～1.55とすることで、表面反射率の最小反射率1%以下の反射防止性能に優れた反射防止フィルムとすることができる。特に、低屈折率層4の屈折率を1.45以下とした場合には、更に反射防止性能を高め、表面

反射率の最小反射率 0.5% 以下の反射防止フィルムとすることも可能である。

【0034】

なお、低屈折率層 4 の屈折率が 1.35 未満であっても反射防止フィルムの表面反射率の最小反射率を更に下げることが難しく、低屈折率層 4 の屈折率が 1.55 を超えると反射防止フィルムとしての十分な機能が得られなくなる。

【0035】

本発明の反射防止フィルムは、また、十分な帯電防止機能を得る上で、表面抵抗値が $5 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。この表面抵抗値が $5 \times 10^{12} \Omega/\square$ を超えると十分な帯電防止機能を得ることができない。特に好ましい表面抵抗値は $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以下である。

【0036】

本発明において、有機フィルム 1 上にハードコート層 2、高屈折率層 3 及び低屈折率層 4 を形成するには、未硬化の合成樹脂（必要に応じ上記の微粒子を配合したもの）を塗工し、次いで紫外線又は電子線を照射するのが好ましい。この場合、各層 2～4 を 1 層ずつ塗工して硬化させても良く、また、3 層を塗工した後、まとめて硬化させてもよい。

【0037】

塗工の具体的な方法としては、アクリルモノマーをトルエン等の溶媒で溶液化した塗布液をグラビアコータ等によりコーティングし、その後乾燥し、次いで紫外線又は電子線照射によりキュアする方法が例示される。このウェットコーティング法であれば、高速で均一に且つ安価に成膜できるという利点がある。このコーティング後に例えば紫外線又は電子線を照射してキュアすることにより密着性の向上、膜の硬度の上昇という効果が奏される。

【0038】

このような本発明の反射防止フィルムは、OA 機器の PDP や液晶板の前面フィルタ、或いは、車輛や特殊建築物の窓材に適用することで、良好な光透過性と防汚性を確保することができる。

【0039】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 4

厚さ 1 8 8 μ m の P E T フィルム（屈折率 1. 6 5）の上に上記のウェットコーティング法によりハードコート層用のアクリル樹脂塗膜を形成して乾燥し、その上に同様に高屈折率層用の塗膜を形成して乾燥し、さらに、低屈折率層用の塗膜を形成して乾燥した。

【 0 0 4 1 】

次いで、紫外線を照射してキュアさせ、ハードコート層膜厚約 5 μ m、高屈折率層膜厚約 8 2 n m、低屈折率層膜厚約 9 5 n m よりなる反射防止フィルムを製造した。なお、各層の膜組成及び屈折率は次の通りである。

〔ハードコート層〕

多官能アクリル樹脂 1 0 0 重量部

屈折率 1. 5 1

〔高屈折率層〕

多官能アクリル樹脂と表 1 に示す金属酸化物微粒子

（配合割合は表 1 に示す通り）

〔低屈折率層〕

多官能アクリル樹脂 1 0 0 重量部

屈折率 1. 5 1

【 0 0 4 2 】

得られた反射防止フィルムについて、表面反射率の最小反射率及び表面抵抗値を測定し、結果を表 1 に示した。

【 0 0 4 3 】

また、3 % N a O H 水溶液を染み込ませたガーゼを反射防止フィルムの上におき、所定時間（3 0 分）放置した後、ガーゼをとって抜き取り、目視判定することにより耐薬品性を調べ、結果を表 1 に示した。表 1 において○は反射光の色が変わらないことを示し、△は反射光の色が少し変わるが実用段階であることを示す。

【0044】

【表1】

例		高屈折率層		最小反射率 (%)	表面抵抗値 (Ω/\square)	耐薬品性
		金属酸化物 微粒子	金属酸化物 微粒子			
		TiO ₂ :ITO (体積比)	割合 ※ (体積%)			
実 施 例	1	20:80	45	<1.10	6×10^9	○
	2	40:60	45	<1.00	8×10^9	○
	3	60:40	45	<1.00	3×10^{12}	○
	4	45:55	40	<1.00	10^9 オーダー	○
	5	45:55	45	<1.00	10^9 オーダー	○
	6	45:55	55	<1.00	10^9 オーダー	○
	7	45:55	60	<1.00	10^9 オーダー	○
	8	45:55	70	<1.00	10^9 オーダー	△
	9	45:55	95	<1.00	10^9 オーダー	△
比 較 例	1	0:100	45	1.31	5×10^9	○
	2	100:0	45	<1.00	$>10^{12}$	○
	3	—	0	約4%	$>10^{12}$	○
	4	100:0	20	1.33	$>10^{12}$	○

※ 金属酸化物微粒子とバインダー樹脂との合計に対する
金属酸化物微粒子の割合

【0045】

表1より、本発明によれば、低屈折率層の材料として汎用のアクリル系樹脂を用いて、反射防止性能に優れた帯電防止機能付き反射防止フィルムを得ることができることがわかる。

【0046】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、高屈折率層に、導電性金属酸化物微粒子と高屈折率金属酸化物微粒子との少なくとも2種の金属酸化物微粒子を用いることにより、反射防止フィルムの帯電防止機能を損うことなく、高屈折率層の屈折

率を高め、低屈折率層材料として使用可能な材料の選択範囲を広げることができる。このため低屈折率層材料として、安価で耐薬品性、密着性、耐候性に優れたアクリル系樹脂を使用して、低コストで反射防止性能に優れた反射防止フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

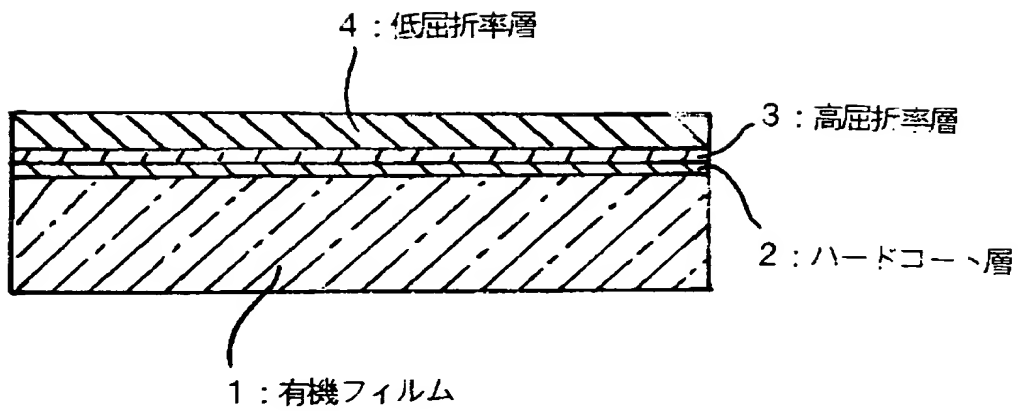
本発明の反射防止フィルムの実施の形態を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

- 1 有機フィルム
- 2 ハードコート層
- 3 高屈折率層
- 4 低屈折率層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機フィルム 1 の表面に下層側からハードコート層 2 と導電性の高屈折率層 3 と低屈折率層 4 とを設けた帯電防止機能付き反射防止フィルムにおいて、高屈折率層 3 の屈折率を高めることにより、低屈折率層 4 の樹脂材料として汎用のアクリル樹脂を使用して高い反射防止性能を得る。

【解決手段】 高屈折率層 3 に 2 種以上の金属酸化物微粒子を用いる。この 2 種以上の金属酸化物微粒子のうち少なくとも 1 種は導電性金属酸化物微粒子とする。

【選択図】 図 1

特2000-401155

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-401155
受付番号	50001702474
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成13年 1月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年12月28日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名	株式会社ブリヂストン

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-200690

(43)Date of publication of application : 16.07.2002

(51)Int.Cl. B32B 7/02
G02B 1/11
G09F 9/00

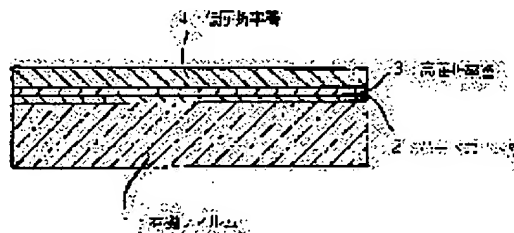
(21)Application number : 2000-401155 (71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000 (72)Inventor : NISHIDA MITSUHIRO
ONO SHINGO
YOSHIKAWA MASAHIRO
KATO NOBUKO

(54) REFLECTION PREVENTING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high reflection-preventing performance by using a general-purpose acrylic resin as a resin material of a layer 4 of a low refractive index, by enhancing the refractive index of a layer 3 of a high refractive index, in regard to a reflection-preventing film with a charge preventing function which has a hard coat layer 2, the conductive layer 3 of the high refractive index and the layer 4 of the low refractive index provided from the lower layer side on the surface of an organic film 1.



SOLUTION: Two or more kinds of metal oxide particulates are used for the layer 3 of the high refractive index. At least one kind thereof is a conductive metal

oxide particulate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the acid-resisting film which comes to prepare a hard-coat layer, a high refractive-index layer, and a low refractive-index layer in the front face of an organic film from a lower layer side -- setting -- this high refractive-index layer -- two or more sorts of metallic-oxide particles -- containing -- this -- the acid-resisting film characterized by at least one of two or more sorts of metallic-oxide particles being a conductive metallic-oxide particle

[Claim 2] One sort or two sorts or more of conductive metallic-oxide particles chosen from the group which the metallic-oxide particle in this high refractive-index layer becomes from ITO, ATO, Sb₂O₃, SbO₂ and In₂O₃, and SnO₂ and ZnO in a claim 1, The acid-resisting film characterized by being one sort or two sorts or more of high refractive-index metallic-oxide particles chosen from TiO₂, ZrO₂, CeO₂, aluminum₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, and the group that consists of LaO₂ and Ho₂O₃.

[Claim 3] The acid-resisting film characterized by the metallic-oxide particles in this high refractive-index layer being TiO₂ particle and an ITO particle in a claim 2.

[Claim 4] The acid-resisting film characterized by the rate of TiO₂ particle to the sum total of the TiO₂ particle and ITO particle in this high refractive-index layer being one to 60 volume % in a claim 3.

[Claim 5] It is the acid-resisting film characterized by being the layer which this high refractive-index layer turns into from a metallic-oxide particle in a claim 1 or any 1 term of 4, or being a synthetic-resin layer containing a metallic-oxide particle, and the rate of the metallic-oxide particle to the sum total of a metallic-oxide particle and synthetic resin being 20 to 100 volume %.

[Claim 6] The acid-resisting film characterized by surface-electrical-resistance values being below $5 \times 10^{12} \text{ohms} / \text{cm}$ in a claim 1 or any 1 term of 5.

[Claim 7] The acid-resisting film characterized by the refractive index of this high refractive-index layer being 1.65 or more in a claim 1 or any 1 term of 6.

[Claim 8] The acid-resisting film characterized by the refractive indexes of this high refractive-index layer being 1.66-1.85 in a claim 7.

[Claim 9] The acid-resisting film characterized by the refractive indexes of this low refractive-index layer being 1.35-1.55 in a claim 7 or 8.

[Claim 10] It is the acid-resisting film characterized by this high refractive-index layer containing a styrene system, an epoxy system, or acrylic synthetic resin in a claim 1 or any 1 term of 9.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the acid-resisting film with an antistatic function which comes to prepare a hard-coat layer, a conductive high refractive-index layer, and a low refractive-index layer in the front face of an organic film from a lower layer side, and especially, its refractive index of a high refractive-index layer is very high, and it relates to the acid-resisting film which can obtain high acid resistibility ability using acrylic resin general-purpose as a resin material of a low refractive-index layer for this reason.

[0002]

[A Prior art and advanced technology] In order to prevent reflection of light to PDP (plasma display panel) of OA equipment, or the window frame of a liquid crystal board, a vehicle, or special building and to secure high light-transmission nature, the acid-resisting film is applied.

[0003] Conventionally, the thing which comes to prepare a high refractive-index layer and a low refractive-index layer in the front face of an organic film is offered as an acid-resisting film used for this kind of use. With this acid-resisting film, the acid-resisting function has been obtained using the refractive-index difference of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Although there is also an inorganic thin film by the spatter or vacuum evaporation as a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, an inorganic thin film has high membrane formation cost. On the other hand, if it is the coating type thin film of a synthetic-resin system, membranes can be formed to a low cost.

[0004] If it is in such an acid-resisting film, in order to prevent adhesion of the dust by static electricity and dust, to perform giving an antistatic function in order to raise resistance to contamination and to give an antistatic function, the conductive metallic-oxide particle is applied to the high refractive-index layer.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, generally, since the refractive index is not so high, a conductive metallic-oxide particle is difficult for making the refractive index of a high refractive-index layer or more into 1.7. With an acid-resisting film, in

order to lower the minimum reflection factor of the surface reflection factor of for example, an acid-resisting film to 1% or less when the refractive index of a high refractive-index layer is not high enough in this way since acid resistibility ability has been obtained using the refractive-index difference of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, it is necessary to fully lower the refractive index of a low refractive-index layer.

[0006] For this reason, in the former, as a material of a low refractive-index layer, although the low, fluorine system acrylic resin, and silicone resin of a refractive index were used, since it was expensive, these caused the cost rise of an acid-resisting film upwards, and had the problem of a fall of adhesion in fluorine system acrylic resin, and chemical resistance (alkali resistance) also had the problem of a low by silicone resin.

[0007] On the other hand, as a low refractive-index layer material, it is cheap, and if the acrylic resin excellent in chemical resistance and adhesion can be used, the acid-resisting film excellent in endurance can be manufactured cheaply.

[0008] this invention solves the above-mentioned conventional trouble, and it is the acid-resisting film with an antistatic function which prepared the hard-coat layer, the conductive high refractive-index layer, and the low refractive-index layer in the front face of an organic film from the lower layer side, the refractive index of a high refractive-index layer is very high, and it aims at offering the acid-resisting film which can obtain high acid resistibility ability using a resin with an acrylic cheap resin general-purpose as a resin material of a low refractive-index layer etc. for this reason.

[0009]

[Means for Solving the Problem] the acid-resisting film with which the acid-resisting film of this invention comes to prepare a hard-coat layer, a high refractive-index layer, and a low refractive-index layer in the front face of an organic film from a lower layer side -- setting -- this high refractive-index layer -- two or more sorts of metallic-oxide particles - - containing -- this -- at least one of two or more sorts of metallic-oxide particles is characterized by being a conductive metallic-oxide particle

[0010] In this invention, without spoiling the antistatic function of an acid-resisting film by using at least two sorts of metallic-oxide particles of a conductive metallic-oxide particle and a high refractive-index metallic-oxide particle for a high refractive-index layer, the refractive index of a high refractive-index layer can be raised, and the selection range of a material usable as a low refractive-index layer material can be extended.

[0011] In this invention the metallic-oxide particle in this high refractive-index layer One sort or two sorts or more of conductive metallic-oxide particles chosen from the group which consists of ITO, ATO, Sb 3O₃, SbO₂ and In 2O₃, and SnO₂ and ZnO, It is desirable that they are one sort or two sorts or more of high refractive-index metallic-oxide particles chosen from TiO₂, ZrO₂, CeO₂, aluminum 2O₃, Y₂O₃, La₂O₃, and the group that consists of LaO₂ and Ho 2O₃, and it is especially desirable that they are TiO₂ particle and an ITO particle.

[0012] In this case, as for the rate of TiO₂ particle to the sum total of the TiO₂ particle and ITO particle in a high refractive-index layer, it is desirable that it is one to 60 volume %.

[0013] Moreover, a high refractive-index layer is a layer which consists of a metallic-oxide particle, or is a synthetic-resin layer containing a metallic-oxide particle, and it is desirable that the rate of the metallic-oxide particle to the sum total of a metallic-oxide particle and synthetic resin is 20 to 100 volume %.

[0014] As for such an acid-resisting film of this invention, it is desirable that surface-electrical-resistance values are below 5×10^{12} ohms / **.

[0015] Moreover, as for especially the refractive index of a high refractive-index layer, it is [1.65 or more] desirable that it is 1.66-1.85, and, as for the refractive index of a low refractive-index layer, it is desirable that it is 1.35-1.55.

[0016] As a binder resin of a high refractive-index layer, it is desirable to use a styrene system, an epoxy system, or acrylic synthetic resin.

[0017]

[Embodiments of the Invention] With reference to a drawing, the form of operation of the acid-resisting film of this invention is explained in detail below.

[0018] Drawing 1 is the typical cross section showing the form of operation of the acid-resisting film of this invention.

[0019] Like illustration, the acid-resisting film of this invention carries out the laminating of the hard-coat layer 2, the high refractive-index layer 3, and the low refractive-index layer 4 on the organic film 1, and gives an antistatic function to an acid-resisting film by blending a conductive metallic-oxide particle with the high refractive-index layer 3.

[0020] In this invention, the bright film of PET, PC, and PMMA is preferably mentioned for polyester, a polyethylene terephthalate (PET), a polybutylene terephthalate, polymethylmethacrylate (PMMA), an acrylic, a polycarbonate (PC), polystyrene, a cellulose triacetate (TAC), polyvinyl alcohol, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyethylene, an ethylene vinylacetate copolymer, polyurethane, cellophane, etc. as an organic film 1.

[0021] Although the thickness of the organic film 1 is suitably determined by the demand property (for example, intensity, thin film nature) by the use of the acid-resisting film obtained etc., in the usual case, it considers as the range of 1 micrometer - 10mm.

[0022] As a hard-coat layer 2, the thing of a synthetic-resin system is desirable and an ultraviolet-rays hardening type or electron ray hardening type synthetic resin, and division polyfunctional acrylic resin are especially suitable. The thickness of this hard-coat layer 2 has desirable 2-20 micrometers.

[0023] Although a conductive metallic-oxide particle is blended with the high refractive-index layer 3 and an antistatic function is given to the high refractive-index layer 3 in this invention, the below-mentioned conductive metallic-oxide particle may be blended also with this hard-coat layer 2, and an antistatic function may also be given to the hard-coat layer 3.

[0024] two or more sorts of metallic-oxide particles in which the high refractive-index layer 3 contains a conductive metallic-oxide particle as a metallic-oxide particle -- preferably One sort or two sorts or more of conductive metallic-oxide particles chosen from the group which consists of ITO, ATO, Sb₂O₃, SbO₂ and In₂O₃, and SnO₂ and ZnO, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, and aluminum₂ -- O₃ and Y -- one sort chosen from 2O₃,

La₂O₃, and the group that consists of LaO₂ and Ho₂O₃, or two sorts or more of high refractive-index metallic-oxide particles -- TiO₂ particle and an ITO particle are contained especially preferably

[0025] Thus, by using together the ITO particle excellent in conductivity, and TiO₂ particle of a high refractive index, it has the outstanding antistatic function and the high refractive-index layer 3 with a high refractive index can be formed.

[0026] In this case, it is desirable one to 60 volume % and that cannot fully make a refractive index high if the rate of TiO₂ particle and an ITO particle has too few TiO₂ particles, and the rate of TiO₂ particle to the sum total of TiO₂ particle and an ITO particle considers as 20 to 60 volume % especially since antistatic functions run short, if there are too few ITO particles.

[0027] the synthetic resin of that this high refractive-index layer 3 also has the desirable thing of a synthetic-resin system, and especially an ultraviolet-rays hardening type or electron ray hardening type, division, an acrylic resin, an epoxy system resin, and a styrene resin -- an acrylic resin is mentioned most preferably

[0028] The rate of the metallic-oxide particle and synthetic resin in the high refractive-index layer 3 has too many metallic-oxide particles, and if conversely few [if synthetic resin runs short, chemical resistance will fall, and], since conductivity and a refractive index cannot fully be raised, it is desirable 20 to 100 volume % especially 40 to 60 volume %, and that the rate of the metallic-oxide particle to the sum total of a metallic-oxide particle and synthetic resin especially considers as 40 to 60 volume %.

[0029] The thickness of such a high refractive-index layer 3 has desirable about 75-90nm.

[0030] It is desirable that the low refractive-index layer 4 is also synthetic-resin system especially ultraviolet-rays hardening type, or electron ray hardening type synthetic resin.

[0031] With the acid-resisting film of this invention, since the refractive index of the high refractive-index layer 3 is high enough, even if a refractive index does not fully use low material as a material of the low refractive-index layer 4, for example it is with a refractive index of about $n = 1.45$ material, it can consider as the high acid-resisting film of the acid resistibility ability of the 1% or less of the minimum reflection factors of a surface reflection factor easily. Therefore, as a material of the low refractive-index layer 4, it is cheap, and since it excels in chemical resistance, weatherability, endurance, adhesion, etc., an acrylic resin (refractive index $n = 1.51$) is desirable. However, as a material of this low refractive-index layer 4, when fluorine system acrylic resin and silicone resin are used, it can consider as the acid-resisting film of the 0.5% or less of the minimum reflection factors of a surface reflection factor which was remarkably excellent in acid resistibility ability.

[0032] It is desirable to blend particles, such as a silica and a fluororesin, with this low refractive-index layer 4 about 10 to 40% of the weight a sake [on a refractive-index fall, a blemish-proof disposition, and a skid disposition]. As for the thickness of such a low refractive-index layer, it is desirable that it is 85-110nm.

[0033] Especially in this invention, by the above-mentioned composition, it is desirable to set the refractive index of the high refractive-index layer 3 to 1.66-1.85 1.65 or more,

and it can consider as the acid-resisting film excellent in the acid resistibility ability of the 1% or less of the minimum reflection factors of a surface reflection factor by setting the refractive index of the low refractive-index layer 4 to 1.35-1.55 in this case. When the refractive index of the low refractive-index layer 4 is especially made or less into 1.45, it is also possible to raise acid resistibility ability further and to consider as the acid-resisting film of the 0.5% or less of the minimum reflection factors of a surface reflection factor.

[0034] In addition, if it is difficult to lower further the minimum reflection factor of the surface reflection factor of an acid-resisting film and the refractive index of the low refractive-index layer 4 exceeds 1.55 even if the refractive index of the low refractive-index layer 4 is less than 1.35, sufficient function as an acid-resisting film will no longer be obtained.

[0035] When obtaining sufficient antistatic function again, as for the acid-resisting film of this invention, it is desirable that surface-electrical-resistance values are below $5 \times 10^{12} \text{ohms} / **$. If this surface-electrical-resistance value exceeds $5 \times 10^{12} \text{ohms} / **$, sufficient antistatic function cannot be obtained. Especially desirable surface-electrical-resistance values are below $1 \times 10^{10} \text{ohms} / **$.

[0036] In this invention, in order to form the hard-coat layer 2, the high refractive-index layer 3, and the low refractive-index layer 4 on the organic film 1, it is desirable to carry out coating of the non-hardened synthetic resin (what blended the above-mentioned particle if needed), and to irradiate ultraviolet rays or an electron ray subsequently. In this case, after carrying out coating of every one layer of each class 2-4, and stiffening it and carrying out coating of the three layers, you may make it harden collectively.

[0037] As the concrete method of coating, the application liquid which solution-ized the acrylic monomer with solvents, such as toluene, is coated by the gravure coating machine etc., and is dried after that, and the method of subsequently carrying out a cure by ultraviolet rays or electron beam irradiation is illustrated. If it is this wet coating method, there is an advantage that membranes can be formed uniformly and cheaply at high speed. The effect of improvement in adhesion and elevation of a membranous degree of hardness is done so by irradiating and carrying out the cure of ultraviolet rays or the electron ray after this coating.

[0038] Such an acid-resisting film of this invention can secure good light-transmission nature and a good antifouling property by applying to the front filter of PDP of OA equipment, or a liquid crystal board, or the aperture material of a vehicle or special building.

[0039]

[Example] An example and the example of comparison are given to below, and this invention is more concretely explained to it.

[0040] The acrylic resin paint film for hard-coat layers was formed by the above-mentioned wet coating method on the PET film (refractive index 1.65) with examples 1-9, an example [of comparison / 1] - a 4 thickness of 188 micrometers, and it dried, the paint film for high refractive-index layers was formed similarly on it, and it dried, and the paint film further for low refractive-index layers was formed, and it dried.

[0041] Subsequently, ultraviolet rays are irradiated, and carried out the cure and the acid-resisting film which consists of 5 micrometers of hard-coat layer membrane thick abbreviation, 82nm of high refractive-index layer membrane thick abbreviation, and 95nm of low refractive-index layer membrane thick abbreviation was manufactured. In addition, film composition and the refractive index of each class are as follows.

[Hard-coat layer]

Polyfunctional acrylic resin 100 weight sections refractive index 1.51 [a quantity refractive-index layer]

The metallic-oxide particle shown in polyfunctional acrylic resin and Table 1 (as the blending ratio of coal being shown in Table 1)

[Low refractive-index layer]

Polyfunctional acrylic resin 100 weight sections refractive index 1.51 [0042] About the obtained acid-resisting film, the minimum reflection factor and surface-electrical-resistance value of a surface reflection factor were measured, and the result was shown in Table 1.

[0043] Moreover, after carrying out predetermined-time (30 minutes) neglect of the gauze into which NaOH solution was infiltrated 3% on the acid-resisting film, by taking gauze, sampling and carrying out a visual judgment, chemical resistance was investigated and the result was shown in Table 1. It is shown that O does not change the color of the reflected light in Table 1, and it is shown that ** is a practical use stage although the color of the reflected light changes a little.

[0044]

[Table 1]

例		高屈折率層		最小反射率 (%)	表面抵抗値 (Ω/\square)	耐薬品性
		金属酸化物 微粒子	金属酸化物 微粒子 割合 ※ (体積%)			
		TiO ₂ :ITO (体積比)				
実 施 例	1	20:80	45	<1.10	6×10^9	○
	2	40:60	45	<1.00	8×10^9	○
	3	60:40	45	<1.00	3×10^{12}	○
	4	45:55	40	<1.00	10^9 オーダー	○
	5	45:55	45	<1.00	10^9 オーダー	○
	6	45:55	55	<1.00	10^9 オーダー	○
	7	45:55	60	<1.00	10^9 オーダー	○
	8	45:55	70	<1.00	10^9 オーダー	△
	9	45:55	95	<1.00	10^9 オーダー	△
比 較 例	1	0:100	45	1.31	5×10^9	○
	2	100:0	45	<1.00	$>10^{12}$	○
	3	—	0	約4%	$>10^{12}$	○
	4	100:0	20	1.33	$>10^{12}$	○

※ 金属酸化物微粒子とバインダー樹脂との合計に対する
金属酸化物微粒子の割合

[0045] According to this invention, Table 1 shows that the acid-resisting film with an antistatic function excellent in acid resistibility ability can be obtained using an acrylic resin general-purpose as a material of a low refractive-index layer.

[0046]

[Effect of the Invention] Without spoiling the antistatic function of an acid-resisting film by using at least two sorts of metallic-oxide particles of a conductive metallic-oxide particle and a high refractive-index metallic-oxide particle for a high refractive-index layer according to this invention as explained in full detail above, the refractive index of a high refractive-index layer can be raised, and the selection range of a material usable as a low refractive-index layer material can be extended. For this reason, as a low refractive-index layer material, it is cheap, and the acrylic resin excellent in chemical resistance, adhesion, and weatherability can be used, and the acid-resisting film which was excellent in the low cost at acid resistibility ability can be offered.

[Translation done.]